

A1

DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION

(21)

N° 79 05346

(54) Pile sèche.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). H 01 M 6/06, 4/50.

(22) Date de dépôt 1er mars 1979, à 14 h 32 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 2 mars 1978, n. 8.356/1978 au nom de Ever Ready Company (Holdings) Limited (ancienne raison sociale de la demanderesse).*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 39 du 28-9-1979.

(71) Déposant : Société dite : BEREC GROUP LIMITED, résidant en Grande-Bretagne.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Rinuy, Santarelli.

La présente invention concerne les piles sèches, du type Leclanché.

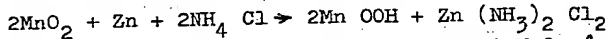
Les mélanges cathodiques des piles sèches du type Leclanché contiennent habituellement du bioxyde de manganèse, de l'oxyde de zinc, du noir de carbone, du chlorure de zinc, du chlorure d'ammonium et parfois du graphite. Les meilleures capacités sont obtenues par utilisation de bioxydes de manganèse fabriqués chimiquement ou électrolytiquement. Ces bioxydes de manganèse ont habituellement une structure cristalline γ ou ρ et contiennent habituellement environ 90 % de MnO_2 .

On peut aussi utiliser des bioxydes de manganèse naturels dans des mélanges cathodiques pour piles de type Leclanché, car ils sont moins coûteux bien que les capacités des cellules qu'ils forment soient réduites. Les minerais naturels qui sont en général utilisés avantageusement dans les mélanges cathodiques de telles piles ont aussi la structure cristalline γ ou ρ et, après affinage convenable, contiennent en général jusqu'à 82 % de MnO_2 . Les gisements de ce type de minerais sont rares et dans certains cas près d'être épuisés.

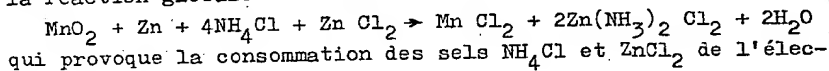
Le type le plus courant de minerai naturel de manganèse est la pyrolusite dans laquelle le bioxyde de manganèse a la structure cristalline β ($MnO_2 \beta$). Bien que des qualités de pyrolusite contenant jusqu'à 92 % de MnO_2 soient disponibles, les minerais à base de pyrolusite donnent de façon générale de très mauvais résultats lorsqu'on les utilise dans les mélanges cathodiques des piles de type Leclanché.

L'excellente capacité des piles contenant les bioxydes de manganèse cristallins de type γ et ρ a été attribuée au fait que la matière subit une réduction électrochimique dans la phase homogène, jusqu'à une composition représentée par la formule $MnO_{1,5}$.

La réaction globale de la pile est :



Au contraire, dans les piles contenant $MnO_2 \beta$ la réduction électrochimique a lieu en phase hétérogène. Dans ces piles, la réaction globale est essentiellement :



trolyte dans la pile. La durée d'utilisation des piles de ce type est ainsi limitée par épuisement des sels de l'électrolyte.

On constate selon l'invention que, dans certains cas, des piles de capacité importante dans lesquelles le bioxyde de manganèse du mélange cathodique est formé en totalité ou essentiellement de $MnO_2\beta$, peuvent être obtenues.

Plus précisément, l'invention concerne une pile sèche de type Leclanché ayant un mélange cathodique qui contient (i) MnO_2 de structure cristalline β et (ii) soit de l'hétairite ($ZnO.Mn_2O_3$), soit des matières qui permettent la formation in situ d'hétairite avec une vitesse suffisamment grande pour que celle-ci forme le produit principal de décharge, même pour des vitesses modérées à élevées de décharge.

Dans le présent mémoire, les expressions "vitesses modérées" et "vitesses élevées" de décharge sont utilisées pour la désignation de vitesses de décharge correspondant aux piles Leclanché de l'ordre indiqué dans la publication the International Electrotechnical Commission's (IEC) n° 86-2 (Primary Batteries) pour une dimension donnée de batterie de piles convenant pour les dispositifs portatifs d'éclairage, les dispositifs radioélectriques à transistors et les calculatrices de poche.

On constate que le bioxyde de manganèse $MnO_2\beta$ peut être utilisé efficacement dans les piles sèches pourvu que l'hétairite constitue le produit de décharge de la pile. Dans des conditions données de décharge, l'hétairite ne paraît pas se former spontanément par nucléation lorsqu'un minerai non traité de $MnO_2\beta$ est utilisé seul. Cependant, si des germes d'hétairite sont formés par traitement préalable convenable du minerai de $MnO_2\beta$ ou par addition d'hétairite au mélange cathodique ou par addition au mélange cathodique de bioxyde de manganèse qui forme spontanément de l'hétairite à la suite de la décharge, le produit global principal de décharge formé dans la pile est l'hétairite. Le résultat du traitement préalable du minerai ou de l'utilisation des additifs qui contiennent ou créent de l'hétairite avec une vitesse suffisamment grande est que le bioxyde de manganèse $MnO_2\beta$ est réduit avec un rendement élevé, dans la pile. En outre, lorsque le produit principal de décharge est l'hétairite, la consommation du chlorure d'ammonium

ou du chlorure de zinc est faible ou nulle lorsque la pile fonctionne. Ainsi, la quantité de chlorure d'ammonium qui peut être incorporée à la pile peut être réduite et celle du bioxyde de manganèse accrue afin que la capacité de la pile augmente.

5 Le bioxyde de manganèse $MnO_2 \beta$ est obtenu de préférence sous forme d'un minerai naturel tel que la pyrolusite.

40 à 100 % du poids total de MnO_2 du mélange cathodique de la pile selon l'invention sont avantageusement sous forme de $MnO_2 \beta$.

10 De l'hétairite préparée par synthèse est un exemple d'un type d'hétairite qui peut être ajouté au mélange cathodique sous forme d'un ingrédient séparé. Une autre source d'hétairite est $MnO_2 \beta$ contenant un minerai traité préalablement en présence de zinc ou d'un composé du zinc afin qu'il se forme une certaine
15 quantité de phase d'hétairite dans le minerai.

Dans une variante, la phase d'hétairite peut être créée in situ dans le mélange cathodique par incorporation à celui-ci de matières qui permettent la formation d'hétairite à une vitesse suffisamment grande pour que cette matière puisse
20 constituer le principal produit de décharge même pour des vitesses modérées à élevées de décharge de la pile. Des exemples de telles matières sont certains types de bioxydes de manganèse précipités chimiquement qui, en présence du zinc ou d'un de ses composés, sont capables de former de l'hétairite. Le bioxyde
25 de manganèse précipité par l'action d'une poudre de blanchiment sur une solution de chlorure manganoux et un bioxyde de manganèse précipité et lavé par un acide obtenu comme sous-produit de la fabrication de la saccharine sont particulièrement efficaces à cet effet. Dans un mode de réalisation avantageux de pile
30 selon l'invention, une quantité pouvant atteindre 60 % du poids de MnO_2 dans le mélange cathodique est ainsi formée de MnO_2 précipité chimiquement.

On constate que, dans les piles selon l'invention, on peut obtenir un rendement optimal bien que la quantité de
35 chlorure d'ammonium soit inférieure à la quantité qu'on considère habituellement comme nécessaire dans les piles correspondantes contenant du bioxyde de manganèse de type γ ou ρ . En conséquence, des mélanges cathodiques peuvent contenir une plus

grande proportion de bioxydes de manganèse, si bien que les piles formées ont d'excellentes capacités.

L'invention concerne aussi une batterie de pile comprenant une ou plusieurs piles selon l'invention.

- 5 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront mieux de la description qui va suivre, d'exemples particuliers de mise en oeuvre de l'invention, faite en référence au dessin annexé sur lequel les figures 1 et 2 représentent différentes courbes de décharge de piles sèches.

10 Exemple 1. Traitement préalable de MnO_2 β en vue de la formation d'hétairite.

- On prépare une solution par mélange de volumes égaux d'une solution aqueuse de chlorure de zinc (densité 1,45) et d'eau. La solution est alors saturée à 25°C de chlorure d'ammonium et d'oxyde de zinc. On ajoute alors, à 100 cm³ de cette solution :

	du minerai de MnO_2 β à 92 %, d'origine marocaine	50 g
	du chlorure manganeux hydraté $MnCl_2 \cdot 4H_2O$	3,25 g
20	de l'oxyde de zinc	3 g
	du chlorure d'ammonium	4 g

- On agite la suspension pendant 4 jours à une température comprise entre environ 80 et 90°C. On filtre alors les matières solides qu'on sépare, puis on lave et on sèche. L'analyse par diffraction des rayons X du minerai traité résultant présente, en plus des phases existant à l'origine dans le minerai, une trace d'hétairite $ZnO \cdot Mn_2O_3$.

- On prépare deux mélanges cathodiques séparés avec le minerai et avec le minerai non traité, ayant la composition suivante :

	bioxyde de manganèse (traité ou non)	23,08 g
	oxyde de zinc	0,25 g
	chlorure d'ammonium	11,36 g
	noir d'acétylène	3,55 g
35	solution de chlorure de zinc (densité 1,45)	7,47 g
	eau	4,25 g

On prépare alors deux piles de dimension R20, à revêtement de papier, contenant 48,1 g de mélange cathodique par pile.

On soumet chaque pile à un essai de décharge dans une résistance de 5 ohms pendant 30 min par jour et 7 jours par semaine à 20°C. Les courbes de décharge et les tensions au circuit ouvert mesurées juste après chaque cycle de décharge sont portées sur la figure 1 sous forme de la courbe a pour le minerai non traité et de la courbe b pour le minerai traité. On note que la pile qui a été formée avec le minerai non traité donne une courbe de décharge qui diminue très rapidement. Sa tension sous charge tombe au-dessous de 0,75 V, après 8,5 h de décharge au total. D'autre part, la pile formée avec le minerai traité a une courbe de décharge plus plate et elle se maintient à une tension sous charge qui dépasse 0,75 V pendant 21,5 h de décharge.

Après décharge, on ouvre les piles, on retire les mélanges cathodiques déchargés et on les soumet à une analyse par diffraction des rayons X. On ne peut pas détecter d'hétairite dans le mélange formé à partir du minerai non traité, alors qu'un diagramme de diffraction intense correspondant à l'hétairite apparaît pour le mélange formé avec le minerai traité.

Exemple 2. Addition d'hétairite

Une pile formée avec du minerai de MnO_2 à 92 % donne une durée de décharge de 58 h au cours d'un essai de décharge dans une résistance de 40 ohms à raison de 4 h par jour pendant 7 jours par semaine à 20°C, jusqu'à une tension de coupure de 0,9 V. La courbe de décharge et la tension au circuit ouvert de cette pile sont indiquées par la courbe c de la figure 2. Une pile analogue dans laquelle on a remplacé le bioxyde de manganèse par un mélange 4/1 de minerai à 92 % de MnO_2 et d'hétairite synthétisée en laboratoire, donne une durée de décharge de 203 h, au cours du même essai de décharge. La courbe de décharge et la tension en circuit ouvert de cette pile sont indiquées par la courbe d sur la figure 2.

Exemple 3. Addition de bioxyde de manganèse précipité chimiquement

On prépare un mélange cathodique ayant la composition suivante :

minerai de bioxyde de manganèse MnO_2	22,42 g
à 92 %	

	bioxyde de manganèse δ préparé chimiquement (formant de l'hétairite lors de la décharge de la pile)	5,61 g
	oxyde de zinc	0,3 g
5	chlorure d'ammonium	5,96 g
	noir d'acétylène	3,55 g
	solution de chlorure de zinc (densité 1,45)	8,45 g
	eau	4,08 g

On prépare une pile R20 avec 48,1 g du mélange précité.

- 10 Lorsque la pile subit un essai de décharge à 20°C, sur une charge de 5 ohms, pendant 30 min par jour et 7 jours par semaine, on obtient une durée de 26,4 h jusqu'à une tension finale de 0,75 V. La courbe correspondante de décharge est indiquée sur la figure 1 par la référence e. Le calcul montre que l'amélioration
- 15 n'est pas due seulement à la capacité présentée par le bioxyde de manganèse précipité chimiquement. Un effet de synergie se manifeste, si bien que le bioxyde de manganèse $MnO_2 \beta$ donne un rendement élevé de décharge.

Exemple 4. Addition de bioxyde de manganèse préparé chimiquement pour pile électrique du commerce

- 20 On prépare un mélange cathodique ayant la composition suivante :

	minéral de bioxyde de manganèse MnO_2 à 84 %	14,01 g
25	bioxyde de manganèse de synthèse "Faradiser" (formant de l'hétairite par décharge de la pile, comme décrit dans le brevet des Etats- Unis d'Amérique n° 2 758 012)	14,01 g
	oxyde de zinc	0,3 g
30	chlorure d'ammonium	5,96 g
	noir d'acétylène	3,55 g
	solution de chlorure de zinc (densité 1,45)	8,45 g
	eau	4,08 g

- Une pile contenant 48,1 g du mélange précité donne
- 35 une durée de 24,4 h lorsqu'elle est soumise à un effet de décharge dans une résistance de 5 ohms pendant 30 min par jour, 7 jours par semaine, jusqu'à une tension finale de 0,75 V. La courbe de décharge qui est obtenue est représentée sur la figure 1 par la courbe f.

L'invention permet donc l'utilisation de sources de bioxydes de manganèse considérées jusqu'à présent comme ne convenant pas aux mélanges cathodiques, et elle permet l'obtention de capacités accrues pour les piles électriques et les batteries de piles,
5 lors de l'utilisation d'un minerai naturel, par rapport aux valeurs pouvant être obtenues jusqu'à présent.

REVENDICATIONS

1. Pile sèche de type Leclanché, caractérisée en ce qu'elle contient un mélange cathodique qui comprend (1) MnO_2 ayant une structure cristalline β , et (2) soit de l'hétairite $\text{ZnO.Mn}_2\text{O}_3$.
- 5 soit des matières qui permettent la création in situ d'hétairite avec une vitesse suffisamment grande pour que l'hétairite constitue le produit principal de décharge même pour des vitesses modérées à élevées de décharge.
2. Pile selon la revendication 1, caractérisée en ce que
- 10 l'hétairite est ajoutée au mélange cathodique sous forme d'un ingrédient séparé.
3. Pile selon la revendication 1, caractérisée en ce que les matières qui permettent la création in situ d'hétairite sont MnO_2 précipité chimiquement et du zinc ou un composé du
- 15 zinc.
4. Pile selon la revendication 1, caractérisée en ce que MnO_2 de structure β a été soumis à un traitement chimique ou thermique préalable en présence de zinc ou d'un composé du zinc afin qu'il se forme une certaine quantité d'hétairite.
- 20 5. Pile selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que MnO_2 de structure β est obtenu à partir d'un minerai naturel.
6. Pile selon la revendication 5, caractérisée en ce que le minerai naturel est la pyrolusite.
- 25 7. Pile selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que 60 % au maximum du poids de MnO_2 sont sous forme de bioxyde de manganèse précipité chimiquement.
8. Batterie comprenant une ou plusieurs piles, caractérisée en ce que chacune des piles est selon l'une quelconque des réven-
- 30 dications précédentes.

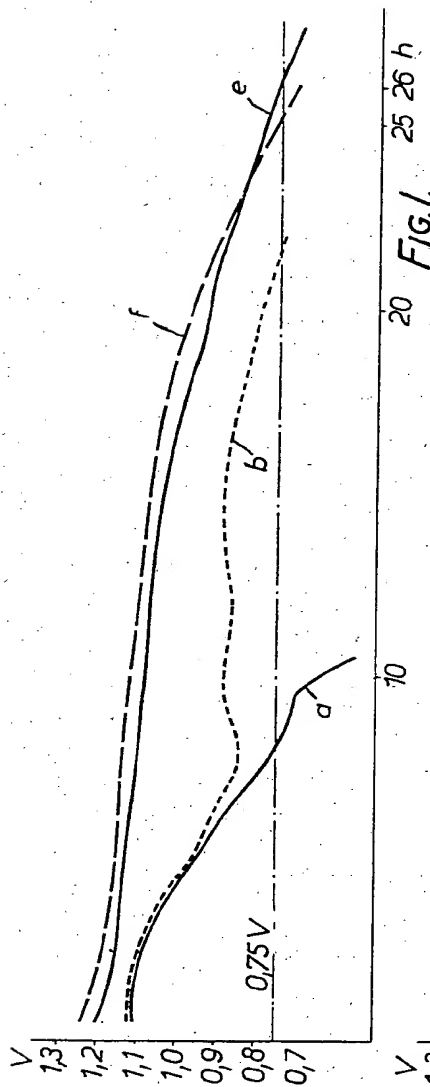


Fig. 1.

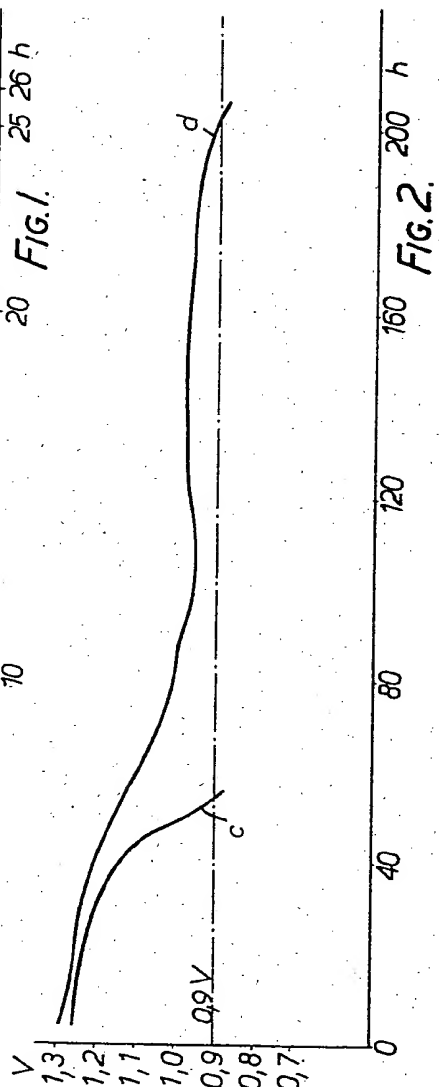


Fig. 2.